

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021245

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01B 3/46  
C08L 83/04  
C08L101/00

(21)Application number : 10-187704

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 02.07.1998

(72)Inventor : HIRAHARU AKIO  
MATSUI TAKASHI

## (54) LOW DIELECTRIC MOLDING MATERIAL AND LOW DIELECTRIC

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To surely form a dielectric with a low dielectric constant between conductors of an integrated circuit and between semiconductor elements with ease by comprising a matrix formable cureable precursor and hollow polymer particles.

**SOLUTION:** One of resin suitable for a setting precursor is a thermosetting resin such as an epoxy resin and polyimide resin, while the other is a substance containing one or more kind of substance selected from organosilane represented by a general formula  $R_1nSi(OR_2)_{4-n}$ , its hydrolyte, and its partial condensate as a principal constituent. In the formula,  $R_1$  is a 1-8C organic group,  $R_2$  is an 6-20C alkyl group, 1-6C acyl group or 6-20C aryl group; and (n) is 0-2. As this kind of organosilane, tetramethoxysilane and the like are available. A mean grain size of the hollow polymer grain is desirably 0.03-10  $\mu m$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-21245

(P2000-21245A)

(43)公開日 平成12年1月21日(2000.1.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

H 0 1 B 3/46

H 0 1 B 3/46

B 4 J 0 0 2

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

5 G 3 0 5

101/00

101/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-187704

(22)出願日

平成10年7月2日(1998.7.2)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 平春 晃男

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 松井 尚

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低誘電体形成材料および低誘電体

(57)【要約】

【課題】 所望の低誘電率の誘電体を集積回路の導体間および半導体素子間に確実かつ容易に形成することができ、集積回路を消費電力を増大させずにより小さなパッケージに収納することを可能とする材料およびこの材料から形成される低誘電体を提供すること。

【解決手段】 マトリックスを形成し得る硬化性前駆体と、中空ポリマー微粒子を含有する低誘電体形成材料およびこの材料から形成される低誘電体が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マトリックスを形成し得る硬化性前駆体と、中空ポリマー微粒子を含有することを特徴とする低誘電体形成材料。

【請求項2】 マトリックスを形成し得る硬化性前駆体が、下記一般式(1)で示されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの部分縮合物からなる群から選択される少なくとも1種を主成分として含有することを特徴とする請求項1に記載の低誘電体形成材料。

$R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$  一般式(1)

(上記一般式(1)において、 $R^1$ は炭素数1~8の1価の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~6のアシル基、または炭素数6~20のアリール基であり、 $n$ は0~2の数である)

【請求項3】 中空ポリマー微粒子の平均粒径が0.03~10 $\mu m$ であることを特徴とする請求項1または3に記載の低誘電体形成材料。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の低誘電体形成材料を硬化させて得られる低誘電体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、集積回路の導体間、半導体素子間等に設けられる低誘電体を形成するのに好適な材料、および該材料から形成される低誘電体に関する。

【0002】

【従来の技術】コンピュータ、テレビジョン等の電子装置の集積回路に、半導体は広く用いられている。これらの集積回路は、通常、複雑な機能を実行するために、さらにはデータを記憶するために、単結晶シリコン・チップの上に複数のトランジスタが形成されている。これらの集積回路は、より小型のパッケージに収納することができ、しかも消費電力の少ないことが要求されている。しかしながら、これらの要求は両立させることが難しく、十分に満たされていない。

【0003】例えば、小型のパッケージに収納すべく、回路の寸法を0.5 $\mu m$ から0.25 $\mu m$ に小さくした場合、消費電力は約30%上昇する。また、小型のパッケージに収納することにより、チップに信号を送受するための複数の導電体間の静電容量が増加して信号が相互に混入する現象が起こるため、最高通信速度が遅くなると共にS/N比が低下する。

【0004】これらの問題を解決すべく上記導電体間に存在する誘電体の誘電率を小さくすることが従来より行われているが、未だ不十分であり、誘電体のさらなる低誘電率化が求められ、しかも低誘電率の誘電体を確実にかつ容易に得られる材料の出現が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低誘

電率の誘電体を、集積回路の導体間および半導体素子間に確実にかつ容易に形成し得る材料を提供することにある。本発明の他の目的は、集積回路を消費電力を増大させずにより小さなパッケージに収納することを可能とする低誘電体を形成し得る材料を提供することにある。本発明のさらなる他の目的は、上記材料から形成される低誘電体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記の低誘電体形成材料、および低誘電体が提供されて、本発明者の上記目的が達成される。

〔1〕マトリックスを形成し得る硬化性前駆体と、中空ポリマー微粒子を含有することを特徴とする低誘電体形成材料。

〔2〕マトリックスを形成し得る硬化性前駆体が、下記一般式(1)で示されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの部分縮合物からなる群から選択される少なくとも1種を主成分として含有することを特徴とする上記〔1〕に記載の低誘電体形成材料。

$R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$  一般式(1)

(上記一般式(1)において、 $R^1$ は炭素数1~8の1価の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~6のアシル基、または炭素数6~20のアリール基であり、 $n$ は0~2の数である)

〔3〕中空ポリマー微粒子の平均粒径が0.03~10 $\mu m$ であることを特徴とする上記〔1〕または〔2〕に記載の低誘電体形成材料。

〔4〕上記〔1〕~〔3〕のいずれかに記載の低誘電体形成材料を硬化させて得られる低誘電体。

【0007】本発明の低誘電体形成材料は、熱硬化性樹脂やオルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、オルガノシランの部分縮合物、あるいはこれらの混合物等の硬化性前駆体と、予め製造された中空ポリマー微粒子とが均一に分散した塗布液として調製することができる。そして中空ポリマー微粒子は、誘電率が小さい空気あるいは窒素等の気体を含んでいるので、中空ポリマー微粒子を含有する上記の塗布液を、例えば集積回路の導電体間に塗布、硬化することからなる容易な操作により、マトリックス中に中空ポリマー微粒子が均一に分散した低誘電率の誘電体を導電体間に形成することができる。しかも、後記する方法により、中空ポリマー微粒子を均一な粒径および空隙率を有する中空微粒子として調製することができる。従って、本発明の低誘電体形成材料から、低誘電率の誘電体を確実に歩留まりよく形成することができる。その結果、例えばコンピューターに用いられるROM、RAM等の電子部品を消費電力を上昇させずに小型化させることが可能となる。以下、本発明を詳述するが、それにより本発明の他の目的、利点、および効果が明らかになるであろう。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の低誘電体形成材料は、硬化してマトリックスを形成し得る硬化性前駆体と中空ポリマー微粒子を含有する。まず、硬化性前駆体について説明する。硬化性前駆体は、硬化してマトリックスを形成し得るものであれば、特に制限されないが、好ましい硬化性前駆体として下記の（イ）および（ロ）を挙げることができる。

（イ）熱硬化性樹脂からなる硬化性前駆体。

（ロ）上記一般式（1）で示されるオルガノシラン、  
10 オルガノシランの加水分解物、およびオルガノシランの部分縮合物からなる群から選択される少なくとも1種を主成分として含有する硬化性前駆体。

【0009】上記（イ）硬化性前駆体の熱硬化性樹脂としては、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂、シアノ酸エステル樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができるが、これらに限定されない。なかでも、特に好ましい熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂およびポリイミド樹脂である。

【0010】上記（ロ）の一般式（1）で示されるオル  
20 ガノシラン（以下、「オルガノシラン（1）」ともいう）において、 $R^1$ は炭素数1～8の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～6のアシル基、または炭素数6～20のアリール基であり、 $n$ は0～2の数である。一般式（1）において、 $R^1$ の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基や、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル  
30 基、フェニル基、アシル基、グリシジル基、（メタ）アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基等のほか、これらの基の置換誘導体等を挙げることができる。上記置換誘導体の置換基としては、例えばハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、（メタ）アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基等を挙げることができる。ここで、 $R^1$ が置換誘導体である場合、 $R^1$ の炭素数は置換基中の炭素原子を含めた炭素数である。一般式（1）中に $R^1$ が複数  
40 存在する場合、相互に同一でも異なってもよい。

【0011】また、 $R^2$ のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基等を挙げることができ、炭素数1～6のアシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基、カプロイル基等を挙げることができ、炭素数6～10のアリール基としては、フェニル基等を挙げることができる。一般式（1）中に複  
50

数存在する $R^2$ は、相互に同一でも異なってもよい。

【0012】このようなオルガノシラン（1）の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $i$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリフェノキシシラン、 $i$ -プロピルトリメトキシシラン、 $i$ -プロピルトリエトキシシラン、 $i$ -プロピルトリフェノキシシラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン、 $n$ -ブチルトリエトキシシラン、 $n$ -ブチルトリフェノキシシラン、 $n$ -ペンチルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘプチルトリメトキシシラン、 $n$ -オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメト  
キシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフクロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフクロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ- $n$ -プロピルジメトキシシラン、ジ- $n$ -プロピルジエトキシシラン、ジ- $i$ -プロピルジメトキシシラン、ジ- $i$ -プロピルジエトキシシラン、ジ- $n$ -ブチルジメトキシシラン、ジ- $n$ -ブチルジエトキシ

シラン、ジ-*n*-ペンチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘブチルジエトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジメトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジエトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシラン、トリメチルアセチルオキシシラン等を挙げることができる。

【0013】これらのうち、トリアルコキシシラン類およびジアルコキシシラン類が好ましい。またトリアルコキシシラン類のうち、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランが好ましく、ジアルコキシシラン類のうち、ジメチルジメトキシシランおよびジメチルジエトキシシランが好ましい。また、オルガノシラン(1)は、トリアルコキシシランのみからなるか、ある

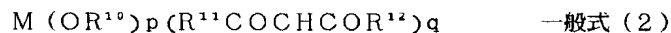
いはトリアルコキシシラン30～99モル%とジアルコキシシラン1～70モル%とを組み合わせることが好ましい。少量のジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる誘電体に柔軟性を付与することができるので好ましい。

【0014】本発明の(ロ)硬化性前駆体は、上記オルガノシラン(1)そのまま、その加水分解物、その部分縮合物、あるいはこれらの任意の組み合わせを主成分として含有する。(ロ)硬化性前駆体が、オルガノシラン(1)の加水分解物および/または部分縮合物を含有する

場合、予めオルガノシラン(1)を加水分解、部分縮合させて使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン(1)を残りの成分と混合して低誘電体形成材料を調製する際に、適量の水を添加することにより、オルガノシラン(1)を加水分解、部分縮合させて、使用することが好ましい。硬化性前駆体が上記部分縮合物を主成分とするとき、該部分縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)は、好ましくは800～100,000、さらに好ましくは1,000～50,000である。

【0015】また、オルガノシラン(1)は市販されており、本発明の(ロ)硬化性前駆体として用いることができる。市販品としては、三菱化学(株)製のMKCシリケート、多摩化学(株)製のシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコーン(株)製のシリコンレジン、日本ユニカ(株)製のシリコンオリゴマー等があり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

\*



(式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウム

\*【0016】さらに、本発明の低誘電体形成材料では、上記オルガノシラン(1)に対して、下記の(A)～(C)成分を添加することができる。

【0017】〔(A)成分〕(A)成分は、水および/または有機溶媒からなる。通常、低誘電体形成材料を調製する際に、オルガノシラン(1)を加水分解し、引き続き部分縮合反応を生じさせ、あるいは中空ポリマー粒子を分散させるために、水が添加される。水の使用量は、オルガノシラン(1)1モルに対して、通常0.5～3モル、好ましくは0.7～2モル程度である。また、上記有機溶剤としては、主として低誘電体形成材料中の各成分等を均一に混合させ、低誘電体形成材料の全固形分濃度を調整すると同時に、低誘電体形成材料の分散安定性および保存安定性をさらに向上させるために使用される。このような有機溶剤としては、前記各成分を均一に混合できるものであれば特に限定されないが、例えばアルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類等の1種以上を挙げることができる。これらの有機溶剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0018】〔(B)成分〕(B)成分は、オルガノシラン(1)成分等の加水分解、縮合反応を促進する触媒である。本発明においては、(B)成分を用いることにより、得られる低誘電体形成材料の硬化速度を高めるとともに、使用されるオルガノシラン成分の重縮合反応により生成されるポリシロキサン樹脂の分子量が大となり、強度、長期耐久性等に優れた低誘電体を得ることができ、かつ厚みの大きい低誘電体が形成容易となると共に形成作業そのものも容易となる。このような(B)成分として、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、アミン化合物、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物(以下、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という)が好ましい。

【0019】(B)成分のうち、酸性化合物としては、例えば酢酸等が挙げられる。またアルカリ性化合物としては、例えばアンモニア、アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、が挙げられる。また塩化合物としては、例えばアルカリ金属塩等が挙げられる。またアミン化合物としては、例えば3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシランが挙げられる。また有機金属化合物としては、例えば下記一般式(2)で表される化合物(以下、「有機金属化合物(2)」という。)、同一の錫原子に結合した炭素数1～10のアルキル基を1～2個有する4価錫の有機金属化合物(以下、「有機錫化合物」という。)

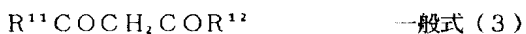
50 を示し、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、それぞれ独立に、エチル

基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等の炭素数1~6の1価の炭化水素基を示し、 $R^{14}$ は、 $R^{10}$ および $R^{11}$ と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基等の炭素数1~16のアルコキシ基を示し、*p*および*q*は0~4の整数であり、*p*と*q*の合計はMの原子価である。)

【0020】上記有機金属化合物(2)の具体例としては、有機ジルコニウム化合物；チタン化合物；アルミニウム化合物等を挙げることができる。これらの有機金属化合物(2)およびその部分加水分解物のうち、トリ-*n*-ブキトシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。また、有機錫化合物の具体例としては、カルボン酸型有機錫化合物；メルカプチド型有機錫化合物；スルフィド型有機錫化合物；クロライド型有機錫化合物等を挙げることができる。(B)成分は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができ、また亜鉛化合物やその他の反応遅延剤と併用することもできる。

【0021】(B)成分の使用量は、有機金属化合物等以外の場合、前記オルガノシラン(1)100重量部に対して、通常0~100重量部、好ましくは0.01~80重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部である。有機金属化合物等の場合、オルガノシラン(1)100重量部に対して、通常0~100重量部、好ましくは0.1~80重量部、さらに好ましくは0.5~50重量部である。この場合、(B)成分の使用量が100重量部を超えると、低誘電体形成材料の保存安定性が低下したり、硬化された低誘電体にクラックが発生しやすくなる傾向がある。

【0022】[(C)成分](C)成分は、下記一般式(3)



(式中、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、有機金属化合物(2)における前記各一般式のそれぞれ $R^{11}$ および $R^{12}$ と同義である)で表されるβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエスケル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物およびオキシアルデヒド化合物の群から選ばれた少なくとも1種からなる。このような(C)成分は、特に、前記(B)成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。(C)成分は、低誘電体形成材料の安定性向上剤として作用するもので

ある。即ち、(C)成分が前記有機金属化合物等の金属原子に配位することにより、該有機金属化合物等による前記オルガノシラン(1)成分の共縮合反応を促進する作用を適度にコントロールし、得られる低誘電体形成材料の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと考えられる。

【0023】(C)成分の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等が挙げられる。(C)成分は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。(C)成分の使用量は、前記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常2モル以上、好ましくは3~20モルである。この場合、(C)成分の使用量が2モル未満では、得られる低誘電体形成材料の保存安定性の向上効果が不十分となる傾向がある。

【0024】次に本発明の低誘電体形成材料に含有される中空ポリマー微粒子について説明する。上記中空ポリマー微粒子の平均粒子径は、好ましくは0.03~10μm、さらに好ましくは0.05~3μm、就中0.1~0.5μmである。中空ポリマー微粒子の内径は、好ましくは外径の0.1~0.9倍、さらに好ましくは0.2~0.9倍、特に好ましくは0.3~0.9倍である。また、中空ポリマー微粒子の平均比重は、好ましくは0.5~1.2、さらに好ましくは0.6~1.1である。中空ポリマー微粒子の平均粒子径、内径と外径との比、および平均比重が上記範囲にあると、得られる本発明の低誘電体形成材料から形成される誘電体が低誘電率となる。

【0025】このような中空ポリマー微粒子は、架橋または非架橋であり、下記(I)~(IX)の種々の方法で製造することができる(特公平4-68324号公報等参照)。

(I) 架橋ポリマー粒子中に発泡剤を含有させ、後にこの発泡剤を発泡させる方法。

(II) 架橋ポリマーにブタン等の揮発性物質を封入し、後にこの揮発性物質をガス化する方法。

(III) 架橋ポリマーを溶融し、これに空気等の気体ジェットを吹き込み、気泡を封入する方法。

(IV) 架橋ポリマー粒子あるいは非架橋粒子の内部にアルカリ膨潤性の物質を浸透させて、アルカリ膨潤性の物質を膨潤させる方法。

(V) 水中油型のモノマーエマルジョンを調製し、重合を行う方法。

(VI) 不飽和ポリエステル溶液中に顔料を懸濁させ、該溶液中でモノマーを重合する方法。

(VII) 架橋性ポリマー粒子をシードとして、該架橋性ポリマーと相溶性の無いポリマーをそのシード上に重合、架橋する二段架橋方法。

(VIII) ポリマーの重合収縮により製造する方法。

(IX) 架橋性ポリマー粒子を噴霧乾燥させる方法。

【0026】上記方法のなかで、上記(VII)の方法が好ましい。方法(VII)を行うに当たって、下記の態様で行うことが極めて好ましい。即ち、(a)架橋性モノマー1～50重量%、(b)不飽和カルボン酸1～40重量%および/またはその他の親水性モノマー5～99重量%からなる親水性モノマー（以下、「(b)親水性モノマー」という）1～99重量%、ならびに(c)共重合可能なその他の重合性モノマー（以下、「(c)他の重合性モノマー」という）0～85重量%よりなる重合性モノマー成分100重量部を、該重合性モノマー成分100重量部の重合ポリマーとは異なるポリマー（以下、「異種ポリマー」という）シードポリマー）1～100重量部の存在下において水中に分散し、次いで前記重合性モノマー成分を重合させる方法である（特開昭62-127336号公報参照）。

【0027】なお、上記態様で得られた(架橋)中空ポリマー微粒子をシードポリマーとして、上記(a)架橋性モノマー、(b)親水性モノマーおよび(c)他の重合性モノマーから選ばれた少なくとも1種をシード重合することにより、本発明で用いることができる(架橋)中空ポリマー微粒子を製造することもできる（特開平2-140271号公報および同2-140272号公報参照）。

【0028】前記(a)架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等のジビニル系モノマー、あるいはトリビニル系モノマーを例示することができ、特に、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。前記(b)親水性モノマーとしては、ビニルピリジン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、酢酸ビニル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のビニル系モノマーを例示することができる。このうちメタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸が好ましい。前記(c)他の重合性モノマーとしては、ラジカル重合性を有するものであれば特に制限されず、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル単量体；プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリル

メタクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル；フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン等を例示することができ、特にスチレンが好ましい。

【0029】上記異種ポリマーは、少なくとも上記重合性モノマー(a)～(c)を重合して得られるポリマーとは、異なるポリマーである。ここで、「異なる」とは、重合モノマーの種類が異なる場合、共重合モノマーが同じであっても分子量が異なる場合、共重合モノマーが同じであっても共重合割合が異なる場合等を含む広い概念である。

【0030】このような異種ポリマーとしては、具体的にはポリスチレン、カルボキシ変性ポリスチレン、カルボキシ変性スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリルエステルコポリマー、スチレン-メタクリルエステルコポリマー、スチレン-アクリルエステルコポリマー、メタクリルエステルコポリマー、カルボキシ変性（スチレン-アクリルエステル）コポリマー、カルボキシ変性（スチレン-メタクリルエステル）コポリマー等が例示される。特に好ましい異種ポリマーは、ポリスチレンおよびスチレン成分を50重量%以上含むスチレンコポリマーである。

【0031】中空ポリマー微粒子は、架橋していることが好ましい。そして架橋の程度は、加熱、加圧して、絶縁板を成形する際に、架橋中空ポリマー微粒子が粒子の形態を保つ程度に架橋していることが好ましい。

【0032】このような方法により、特に上記で詳述した(VII)の方法により、平均粒径の-20%～+20%の範囲内の粒径の粒子が70重量%以上を占める粒子径の均一な微粒子が得られる。この微粒子を用いると本発明の目的が1段と優れて達成され、好ましい。

【0033】本発明の低誘電体形成材料において、中空ポリマー微粒子の硬化性前駆体への配合は、本発明の低誘電体の誘電率をいかなる値にするか、使用する硬化性前駆体の種類、中空ポリマー微粒子の種類あるいは添加量、その他の要因を考慮して、適宜決定することができるが、通常ワニス状の低誘電体形成材料の硬化性前駆体(固形分換算)100重量部に対して、好ましくは1～200重量部、より好ましくは5～150重量部、さらに好ましくは10～100重量部となるような量割合で配合される。

【0034】中空ポリマー微粒子は、水分散体状もしくはアルコール等の有機溶媒の分散体状あるいは乾燥粉体状で配合してもよいが、乾燥粉体状の中空ポリマー微粒子を硬化性前駆体のワニスに配合することが好ましい。

【0035】本発明の低誘電体は、低誘電体形成材料を硬化させることにより形成される。例えば、集積回路のチップ間を電気信号を送受するための導電体間に低誘電

体を形成する場合、あるいは回路が形成された基板を積層し、基板間に絶縁層を兼ねた低誘電体層を形成する場合、ワニス状の低誘電体形成材料を所定の部分に塗布し、硬化させることにより低誘電体(層)が形成される。

【0036】低誘電体形成材料に含有される硬化性前駆体が(イ)熱硬化性樹脂の場合、低誘電体形成材料ワニスは、該樹脂の硬化前前駆体を溶媒に溶解してワニスとなし、そこに中空ポリマー微粒子を分散させることにより調製することができる。塗布後の硬化は、乾燥後、熱硬化性樹脂の種類に応じた温度に加熱することにより行われる。ワニス化するために用いることができる溶媒は、熱硬化性樹脂の種類により適宜選択され、例えばエポキシ樹脂の場合、エチルカルビトール等が好適に使用される。

【0037】低誘電体形成材料に含有される硬化性前駆体が(ロ)オルガノシラン(1)、その加水分解物、その部分縮合物、あるいはこれらの混合物の場合、これらは液状であるので、中空微粒子を添加し、分散させ、それを硬化して低誘電体(層)が形成される。

【0038】本発明の低誘電体形成材料は、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、耐熱性を持たせるために用いられるハロゲン含有有機物、酸化アンチモン等の難燃剤、その他の無機系あるいは有機系の充填剤等を配合することができる。

【0039】また本発明の低誘電体形成材料から、特に硬化性前駆体が(ロ)前記式(1)で示されるオルガノシラン、その加水分解物、その部分縮合物、あるいはこれらの混合物の場合に、下記の多孔質物質を好適に形成することができる。

(i) 米国特許第5,638,599号に記載されている赤外線(熱線)検知器の赤外線検知回路上に使用される低誘電率材料のための多孔質物質。

(ii) 米国特許第5,689,151号に記載されているフィールドエミッション型ディスプレイの陰極プレートの基板上に使用される低誘電率材料のための多孔質物質。

(iii) プラズマディスプレイの前面誘電体。

【0040】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の%および部は、特に断らない限り、重量基準である。また、実施例および比較例の各種測定は、下記の方法により行った。

(1) 誘電率および誘電正接: JIS-C-6481に準拠して測定した。

(2) 柔軟性: 実施例、比較例で作成したテストピースを手で曲げ、その感触で下記の4段階評価を行った。

◎: 柔軟性に優れる

○: 柔軟性にやや優れる

△: 柔軟性にやや劣る

×: 柔軟性に劣る

【0041】<中空ポリマー微粒子の製造例>スチレン70部、ブタジエン27部、イタコン酸3部およびトードデシルメルカプタン12部に、水200部にラウリル硫酸ナトリウム0.5部および過硫酸カリウム1.0部を溶かした水溶液を攪拌しながら、70℃で8時間重合してポリマー粒子を得た。このポリマー粒子の平均粒子径は0.24μm、トルエン不溶解分は6%、GPCによる数平均分子量は5,000、重量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)は2.6であった。次に、このポリマー粒子を種ポリマーとして用いて、以下の重合を行った。即ち、このポリマー粒子10部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.1部、ラウリル硫酸ナトリウム0.4部および過硫酸カリウム0.5部を水900部に分散した。これにメチルメタクリレート30部、ジビニルベンゼン50部、α-メチルスチレン20部およびトルエン20部の混合物を加えて、70℃で5時間重合したところ、重合収率98%でトルエンを粒子内部に含むカプセル粒子の分散液が得られた。この分散液に対してスチームストリップ処理を行った後、ポリマー粒子を透過型電子顕微鏡で観察してところ、このポリマー粒子は中央部が透けており、完全な球形の中空ポリマー微粒子であった。この粒子の外径が0.44μm、内径が0.3μm、比重が0.72であった。得られた中空ポリマー微粒子について、スプレードライ処理を行い、中空ポリマー微粒子粉末を得た。得られた中空ポリマー微粒子の平均粒径は0.45μmであり、平均粒径の-20%~+20%の範囲の粒径を有する粒子が占める割合は、80重量%以上である。

【0042】実施例1、2

環流冷却器、攪拌機を備えた反応器に表1に示す(i)成分、(ii)成分、(iii)成分、および(iv)成分を加えて混合し、攪拌下、60℃で5時間反応させた。次いで、室温まで冷却し、組成物(低誘電体形成材料)を得た。次に、乾燥膜厚が0.2mmになるように、金型に上記組成物を注入し、150℃で20分間加熱、乾燥して、誘電率および誘電正接測定用テストピースを作成した。なお、誘電率、誘電正接の測定は、JIS-C-6481に準拠して測定を行った。測定結果を表1示す。実施例1、2は、本発明の低誘電体形成材料であり、本発明の目的とする低誘電率の誘電体が得られている。また、実施例1のテストピースは実施例2のテストピースに比べ、柔軟性に優れている。

【0043】比較例1、2

表1に示す(i)、(ii)、(iii)、および(iv)の各成分を表1に示される割合で用いる他は、実施例1と同様にして、誘電体形成材料を調製し、テストピースを作成し、誘電率および誘電正接を測定した。結果を表1に示す。比較例1、2のいずれも、実施例と比べて低誘電率の誘電体が得られていない。また、比較例1は実施



例1に比べ、比較例2は実施例2に比べ、柔軟性に劣っている。  
\*【0044】  
\*【表1】

		実 施 例		比 較 例	
		1	2	1	2
配 合 成 分	(i) 成分				
	メチルトリメトキシシラン	65	100	65	100
	ジメチルジメトキシシラン	35		35	
	(ii) 成分				
	中空ポリマー微粒子	70	70		
	中空ガラス微粒子(注1)			70	70
	(iii) 成分				
	イソプロピルアルコール	320	275	320	275
	メチルエチルケトン	25	21	25	21
	(iv) 成分				
	ジ-(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン	4	3.5	4	3.5
評価 結果	誘電率	2.1	2.2	2.9	3.0
	誘電正接( $\times 10^{-5}$ )	6	7	4	6
	柔軟性	◎	○	△～×	×

(注1)平均粒子径：10  $\mu\text{m}$

【0045】

【発明の効果】本発明の低誘電体形成材料から、集積回路が形成されたチップに電気信号を送受するための導体間に低誘電体を確実に形成することができ、さ※

※らに回路が形成され、積層された基板間に絶縁層を兼ねた低誘電体層を、確実に容易に形成することができ、従って、集積回路を消費電力を増大させずにより小さなパッケージに収納することが可能である。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成11年1月21日(1999. 1. 21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】マトリックスを形成し得る硬化性前駆体と、中空ポリマー微粒子を含有することを特徴とする低誘電体形成材料。

【請求項2】マトリックスを形成し得る硬化性前駆体が、下記一般式(1)で示されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの

部分縮合物からなる群から選択される少なくとも1種を主成分として含有することを特徴とする請求項1に記載の低誘電体形成材料。

$R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$  一般式(1)

(上記一般式(1)において、 $R^1$ は炭素数1～8の1価の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～6のアシル基、または炭素数6～20のアリール基であり、 $n$ は0～2の数である)

【請求項3】中空ポリマー微粒子の平均粒径が0.03～10  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の低誘電体形成材料。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の低誘電体形成材料を硬化させて得られる低誘電体。

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BC012 BC032 BC052 BC072  
BC092 BC112 BF022 BG012  
BG042 BG052 BG072 BH022  
BJ002 BL012 CD111 CP031  
CP051 CP061 CP081 CP091  
CP101 CP141 CP161 DD057  
DE026 DE057 DF007 EC016  
ED016 EE026 EE038 EF037  
EH006 EH038 EN007 EX077  
EZ007 FA102 FD010 FD130  
GQ05 HA04 HA05  
5G305 AA11 AB10 BA09 BA15 BA18  
CA01 CA02 CA08 CA15 CA21  
CA26 CA46 CA54 CB26 CB27  
CD07

